

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

Patent number: JP7134435
Publication date: 1995-05-23
Inventor: SOMA TAKAO; MARUYAMA HISAO; UEMATSU HIRONORI
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: G03G5/05; G03G5/14; G03G5/147; G03G5/05; G03G5/14; G03G5/147; (IPC1-7): G03G5/147; G03G5/05; G03G5/14
- european:
Application number: JP19930283036 19931112
Priority number(s): JP19930283036 19931112

Report a data error here

Abstract of JP7134435

PURPOSE:To obtain an electrophotographic photoreceptor having resistance to the wear and scuffing of the surface due to friction and capable of forming a stable high-grade image even at high temp. and humidity or low temp. and humidity. **CONSTITUTION:**Fluororesin particles purified with a supercritical fluid or pectinate graft-polymerized fluororesin is incorporated into the surface layer of an electrophotographic photoreceptor. The resulting electrophotographic photoreceptor has resistance to the wear and scuffing of the surface due to friction and can give a stable high-quality image even at high temp. and humidity or low temp. and humidity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-134435

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	5/147	5 0 2		
	5/05	1 0 1		
	5/14	1 0 1 D		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平5-283036

(22) 出願日 平成5年(1993)11月12日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 相馬 孝夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 丸山 久夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 植松 弘規

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山下 稔平

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は摩擦による表面の摩耗や傷に対して耐久性を有し、また高温高湿及び低温低湿下においても安定した高品位の画像を形成できる電子写真感光体を提供することである。

【構成】 本発明の電子写真感光体は該感光体の表面層に超臨界流体により精製されたフッ素系樹脂粒子またはフッ素系キシ型グラフト重合樹脂を含有するものである。

【効果】 本発明の電子写真感光体は摩擦による表面の摩耗や傷に対して耐久性を有し、そして高温高湿及び低温低湿下においても安定した高品位の画像を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面層にフッ素系樹脂粒子、及びフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を含有する電子写真感光体において、超臨界流体により精製されたフッ素系樹脂粒子、及び／またはフッ素系クシ型グラフト樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記電子写真感光体において、超臨界流体により精製されたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂が、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル、スチレン化合物より選ばれたマクロモノマー及び、パーフルオロアルキルエチルメタクリレートよりグラフト重合された樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記電子写真感光体において、超臨界流体により精製されたフッ素系樹脂粒子が、4フッ化エチレン樹脂、3フッ化塩化エチレン樹脂、6フッ化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、2フッ化2塩化エチレン樹脂、及びこれら共重合体から選ばれた樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記電子写真感光体において感光層の構成が電荷発生層と電荷輸送層の積層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 導電性基体上に中間層、及び感光層を有する電子写真感光体において、中間層に超臨界流体により精製された樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 前記電子写真感光体において、中間層に含有する樹脂が超臨界流体により精製された可溶性ポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項7】 請求項1乃至6記載の電子写真感光体を有することを特徴とする電子写真画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは繰り返し使用による画質劣化の少ない耐久性に優れた高感度の電子写真感光体に関する。

【0002】 また、低温低湿下から高温高湿下に至る全環境において安定した電位特性と画像が得られる電子写真感光体に関する。

【0003】

【従来の技術】 電子写真感光体は適用される電子写真プロセスに応じた感度、電気特性、光学特性を備えていることが必要であるが、さらに繰り返し使用される感光体にあつては表面層には、帯電、トナー現象、紙への転写、クリーニングなどのプロセスにより電氣的、機械的外力が直接加えられるため、これらに対する耐久性が要求される。具体的には摩擦による表面の摩耗、キズの発生、また高湿下における表面の劣化等に対する耐久性が

要求される。またトナーによる現象、クリーニングの繰り返しにより表面層へトナーが付着するという問題もあり、これに対しては表面層のクリーニング性の向上が求められる。上記のような表面層に要求される特性を満たすため種々の方法が検討されている。その中でフッ素系樹脂粒子を分散させた樹脂層を表面に設ける手段は、ある程度効果的である。フッ素系樹脂粒子の分散により表面層の摩擦係数が減少し、クリーニング性の向上、摩擦やキズに対する耐久性が向上する作用がある。しかしながらフッ素系樹脂粒子の分散において、その分散性に問題があり、均一で平滑な膜を形成することが困難であり、得られた表面層は画像ムラやピンホール等の画像欠陥を有することが避けられなかった。また、分散性の良好なバインダ樹脂、分散助剤等はほとんどの場合、その使用は電子写真特性の劣化を生じており、効果的なものは見いだせなかった。分散助剤の例としてフッ素系クシ型グラフト重合樹脂が挙げられるが、この場合、フッ素系樹脂粒子の分散は良好となるが、高湿下における繰り返し使用による画質劣化が生じるという問題が生じた。すなわち、繰り返し使用により残留電位が上昇し、画像かぶりを生じた。原因としては、フッ素系樹脂粒子に含まれる界面活性剤や、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂及びフッ素系樹脂粒子に不純物として含まれる有機塩類、モノマーと水分が作用して残留電位が上昇することにある。そのため、再沈、洗浄等の種々の精製方法が試みられたが充分なものでは得られていなかった。

【0004】 また、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層構造を有するものが提案されている。この場合、一般に電荷発生層は極めて薄い層として、例えば0.5 μm程度で設けられているため、支持体表面の欠陥、汚れ、付着物または傷などが電荷発生層の膜厚を不均一とする原因となる。そして電荷発生層の膜厚が不均一であると感光体に感度ムラを生じるので、電荷発生層をできるだけ均一なものとするのが要求されている。このようなことから電荷発生層と支持体との間にバリアー層としての機能、接着層としての機能及び支持体上の欠陥を被覆する機能を有する中間層を設けることが提案されている。

【0005】 この中間層に関しては、これまで感光層と支持体との間に設ける層として、ポリアミド（特開昭46-47344号公報、特開昭52-25638号公報）、ポリエステル（特開昭52-20836号公報、特開昭54-26738号公報）、ポリウレタン（特開昭49-10044号公報、特開昭53-89435号公報）、カゼイン（特開昭55-103556号公報）、ポリペプチド（特開昭53-48523号公報）、ポリビニルアルコール（特開昭52-100240号公報）、ポリビニルピロリドン（特開昭48-30936号公報）、酢酸ビニル-エチレン共重合体（特開昭48-26141号公報）、無水マレイン酸エステル

重合体（特開昭52-10138号公報）、ポリビニルブチラール（特開昭57-90639号公報、特開昭58-106549号公報）、第四級アンモニウム塩含有重合体（特開昭51-126149号公報、特開昭56-60448号公報）、エチルセルロース（特開昭55-143564号公報）などを用いることが知られている。特にアルコール可溶性ナイロン樹脂は溶媒に可溶でかつ成膜性に優れるため従来より実用化されている。

【0006】しかしながら、前述の材料を中間層として用いた電子写真感光体では、材料中に含まれる不純物（モノマー、オリゴマー、重合開始剤や重合停止剤など）の残留成分などの存在により次のような問題を生じることが多かった。温湿度変化により中間層の抵抗が変化し、低温低湿下から高温高湿下の全環境に対して常に安定した電位特性、画質を得るのが困難であった。例えば、中間層の抵抗が高くなる低温低湿下では感光体を繰り返し使用した場合、中間層に電荷が残留するため明部電位の残留電位が上昇し、コピーした画像にカブリを生じたり、反転現象を行う電子写真方式のプリンターにこのような感光体を用いた場合には画像の濃度が薄くなったりして、一定の画質を有するコピーが得られない問題があった。また、高温高湿下になると中間層の低抵抗化によりバリアー機能が低下し、支持体側からのキャリア注入が増え暗部電位が低下してしまう。このため、高温高湿下ではコピーした画像の濃度が薄くなったり、反転現象を行う電子写真方式のプリンターにこのような感光体を用いた場合には、画像に黒点状の欠陥（黒ボチ）、及びカブリを生じ易くなるといった問題があった。さらに不純物の種類によってはキャリアがトラップされ感度が低下するといった問題があった。それ故、樹脂中の不純物を取り除くことが検討されている。

【0007】樹脂中の不純物を取り除く方法としては、良溶媒に樹脂を溶解し貧溶媒中に滴下し樹脂を再沈殿させる再沈法、または樹脂が溶解せずかつ不純物を溶出するような溶媒で洗浄する洗浄法がある。かかる再沈法においては大量の溶媒を必要とするうえ良溶媒に溶解した樹脂を貧溶媒中に滴下する際に沈殿した樹脂がからみつき洗浄が充分に行われず、不純物が残留したり、パッチ内で純度が不均一になるという問題があった。一方従来の洗浄法は溶媒中に樹脂を投入、分散し樹脂中の不純物を溶出する樹脂の精製法であるが、従来はアルコール可溶性ナイロン樹脂が不溶でかつ不純物のみを効率よく溶出する適当な溶媒がなく良好な特性の中間層が安定して得られなかった。

【0008】

【本発明の解決しようとする課題】本発明は前述の要求に答える電子写真感光体を提供しようとするものである。すなわち、本発明の解決しようとする課題は、表面層の摩擦係数を減少させ、クリーニング性、及び摩耗やキズに対する耐久性を有し、かつ繰り返しの電子写真ブ

ロセスにおいて残留電位の上昇がなく、常に高品位の画像が得られ、さらに、低温低湿下から高温高湿下に至る全環境において安定した電位特性と画像が得られる電子写真感光体を提供することにある。

【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明は、電子写真感光体において、表面層に超臨界流体により精製されたフッ素系樹脂粒子、及び／または超臨界流体により精製されたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を含有させることを特徴とする。また本発明は、中間層に超臨界流体より精製された樹脂を含有することを特徴とする。

【0010】本発明の電子写真感光体は表面層に含有されるフッ素系樹脂粒子またはフッ素系クシ型グラフト重合樹脂の片方のみを超臨界流体精製したものを含有させた場合にも本発明の効果が得られるが、フッ素系樹脂粒子、及びフッ素系クシ型グラフト重合樹脂の両方を超臨界流体精製したものを含有させることにより更に高い効果が得られる。また、中間層または表面層のどちらか一方にのみの超臨界流体精製した樹脂を含有することによっても本発明の効果が得られるが、中間層及び表面層の両方を超臨界流体精製した樹脂を含有させることにより低温低湿から高温高湿までの全環境においてより高い効果が得られる。

【0011】本発明で使用される超臨界流体の例としては、二酸化炭素、ヘキサノン、 N_2O 、 NH_3 、 SF_6 などの物質が上げられ、これらの物質をそれぞれ臨界温度以上の温度でかつ、臨界圧力以上の圧力で用いる。例えば二酸化炭素では温度31.1℃以上でかつ、圧力73.0気圧以上の条件で超臨界流体状態となる。超臨界流体は気体と同様な性質として、拡散係数が大きくかつ粘性が小さいため物質移動、濃度均衡が早く進行し、かつ液体のように密度が高いため高い溶解度が得られ効率の良い精製が可能となる。超臨界流体精製においては、被精製物を超臨界流体に浸漬するだけでもよいが、精製効率を高めるため超臨界流体を循環し超臨界流体が被精製物の間を流れるようにしてもよい。

【0012】超臨界流体精製においては精製を速やかに進めるため超臨界流体に適当な溶媒（エントレーナ）を混合してもよい。

【0013】本発明のフッ素系樹脂粒子精製に用いる溶媒（エントレーナ）としては、特に良好な例としては、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；トルエン、ベンゼンなどの炭化水素類；クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。本発明のフッ素系クシ型グラフト樹脂精製に用いる溶媒（エントレーナ）としては、特に良好な例としては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、などのアルコール類；ノ

ルマルヘキサン、石油エーテル、シクロヘキサンなどの炭化水素類；更に水などが挙げられる。本発明の中間層用樹脂精製に用いる溶媒（エントレーナ）としては、特に良好な例としては、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；トルエン、ベンゼンなどの炭化水素類；クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ノルマルヘキサン、石油エーテル、シクロヘキサンなどの炭化水素類；更に水などが挙げられる。

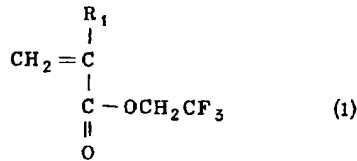
【0014】本発明で使用される樹脂精製方法としては、超臨界流体精製とその他の精製方法、例えば通常の洗浄、再沈精製などと組み合わせることが可能である。

【0015】本発明で使用されるフッ素系クシ型グラフト重合樹脂は、各分子鎖の片末端に重合性の官能基を有する分子量が1000から10000程度の比較的低分子量のオリゴマーからなるマクロモノマーとフッ素系重合性モノマーを共重合して得られるものであり、フッ素系重合体の幹にマクロモノマーの重合体が板状にぶらさがった構造を有している。マクロモノマーにはグラフト重合樹脂を添加する樹脂に親和性のあるものが選択され、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステルあるいはスチレン化合物等の重合体や共重合体等が用いられる。

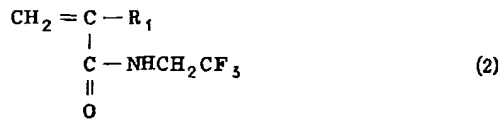
【0016】一方、フッ素系重合性モノマーとしては、以下(1)～(6)の様な側鎖にフッ素原子を有する重合性モノマーの1種あるいは2種以上を用いることができるが、何らこれに限定されるものではない。

【0017】

【化1】

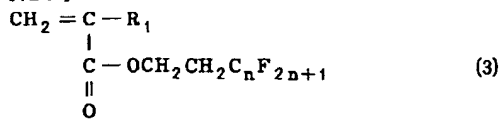


【化2】



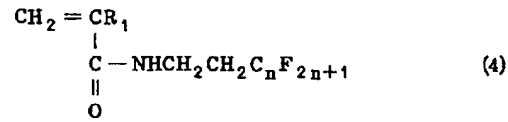
【0018】

【化3】



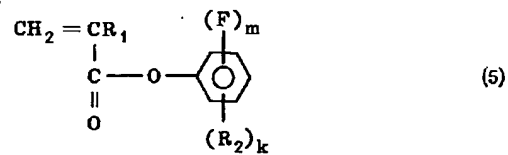
【0019】

【化4】



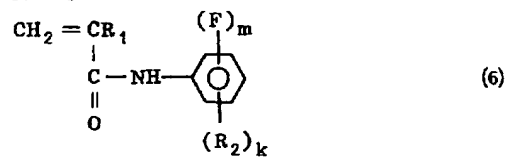
【0020】

【化5】



【0021】

【化6】



〔式中R₁は水素原子またはメチル基を表わす。R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトリル基を表し、その数種類の組み合わせでも良い。nは1以上の整数、mは1～5の整数、kは1～4の整数を表わし、m+k=5である。〕

【0022】フッ素系クシ型グラフト重合樹脂中におけるフッ素系モノマー残基の含量は、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂中5～90重量%が好ましく、10～70重量%がさらに好ましい。フッ素系モノマー残基の含量が5重量%未満より少ないと、疎水化の改質効果は充分に発揮できず、又、フッ素系モノマー残基の含量が90重量%を超えるとマクロモノマーとの溶解性が悪くなる。

【0023】本発明に用いるフッ素系クシ型グラフト重合樹脂としては、アクリル酸エステル類；メタクリル酸エステル、スチレン化合物より選ばれたマクロモノマー及び、パーフルオロアルキルエチルメタクリレートよりグラフト共重合された樹脂が望ましいが特に、メチルメタクリレートを幹としパーフルオロアルキルエチルメタクリレートとグラフト共重合された樹脂が好ましい。樹脂の分子量は適宜選択することができ特に制限されるものではない。

【0024】本発明に用いるフッ素系樹脂粒子群としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体の中から1種あるいは2種以上を適宜選択するのが望ましいが、特に、四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂の分子

量や粒子の粒径は、適宜選択することができ特に制限されるものではない。

【0025】フッ素系グラフト重合樹脂の存在によりフッ素系樹脂粒子群の分散性が向上し、また塗膜形成時の凝集が防止されるので極めて均一で平滑なフッ素樹脂粒子分散層が形成される。またフッ素系グラフト重合樹脂は上述の如き構造を有しているため、樹脂層形成用のバインダー樹脂を含有する塗工液に対する相溶性が優れているため、表面層上へ移行や浸み出しがない。更に、超臨界流体精製によるフッ素系樹脂粒子及び／またはフッ素系グラフト重合樹脂を用いることによりくり返しの電子写真プロセスによる残留電荷の蓄積がなく、安定した帯電特性が得られる。

【0026】分散されるフッ素系樹脂粒子群の含量は固形分重量にもとずいて、1～50%が適当であり、特に5～30%が好ましい。含量が1%未満ではフッ素系樹脂粒子群の分散による改質効果が十分でなく、一方50%を超えると光透過性が低下し、且つキャリアの移動性も低下する。またフッ素系グラフト重合樹脂の含量は、固形分重量にもとずいて0.01～10%が適当であり、特に0.02～2%が好ましい。0.01%未満ではフッ素系樹脂粒子群の分散性改良効果が十分ではなく、一方10%を超えるとグラフト重合樹脂が塗膜表面だけでなく、バルク中にも存在するようになるため樹脂との相溶性の問題から、くり返し電子写真プロセスを行ったときの残留電荷の蓄積が生じてくる。

【0027】樹脂層を形成するためのバインダー樹脂は、成膜性のある高分子であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、キャリアー輸送を妨害しないことなどの点から、ポリメタクリル酸エステル、ポリカ

成分 例	アルコール可溶性 ナイロン樹脂名	重量平均 分子量	備 考
I)	6, 66, 610 共重合ナイロン	180,000	組成比(重量比) 6/66/610 =1/1/1
II)	6, 12, 66, 610 共重合ナイロン	140,000	組成比(重量比) 6/12/66/610 =2/1/2/2
III)	N-メトキシメチル化 6ナイロン	260,000	メトキシメチル 置換率 28mol%

上記の樹脂は洗浄を行う前に適当な大きさに粉細しておくことが好ましい。

【0031】本発明の中間層は、可溶性ポリアミド樹脂のみで構成されていても、必要に応じて二種類以上の可溶性ポリアミドの混合、他の樹脂、添加剤を加えた系で構成されていてもよい。ここで加える他の樹脂の例としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、フェノール樹脂などが挙げられる。添加剤の例としては、シリコン樹脂などの粉体類、界面活性剤、シリコンレ

*ーボネート、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリスルホンなどが好ましい。

【0028】本発明の電子写真感光体の表面層を作成するための塗布液の調合方法としては、バインダー樹脂、電荷輸送剤等を溶媒と共にフッ素系樹脂粒子、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂と同時に分散しても良い。また、フッ素系樹脂粒子、フッ素クシ型グラフト重合樹脂、バインダー樹脂をあらかじめ分散して分散液を作成し、あらかじめ分散した塗布液に混合しても良い。本発明に用いる電子写真感光体用塗布液、またはフッ素系樹脂粒子分散液の作成にあたっては単なる攪拌混合でも良いが必要に応じて、ボールミル、ロールミル、サンドミル、などの分散手段を用いることができる。本発明に用いる電子写真感光体用塗布液、またはフッ素系樹脂粒子分散液の作成に用いる溶媒としては塗布液中のバインダー樹脂、電荷輸送剤に対する溶解性、顔料に対する分散性、塗布性に対して良好なものを選定する。

【0029】中間層の材料としては、例えばゼラチン、エチレン・アクリル酸コポリマー、ニトロセルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等の樹脂が挙げられる。これらを適当な溶媒に溶解したものを基体上に塗布する。特に良好な中間層材料の例としては、可溶性ポリアミド樹脂、更にはアルコール可溶性ナイロン樹脂が挙げられる。可溶性ポリアミド樹脂の例としては、6, 11, 12, 66, 610などの成分を含む共重合ナイロン樹脂；N-アルコキシメチル化、N-アルキル化されたナイロン樹脂；芳香族成分を含むナイロン樹脂などが挙げられる。

【0030】例えば下記に示すようなものである。

ベリング剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などが挙げられる。

【0032】このような中間層を有する電子写真感光体の層構成を図1に示す。中間層2は感光層1と導電性支持体3の間に設けられている。

【0033】本発明の中間層の膜厚は、電子写真特性及び支持体上の欠陥を考慮して設定されるものであり、0.1～50μm、特に0.5～5μmの範囲が好ましい。中間層の塗工は浸漬コーティング、スプレーコー

ティング、ロールコーティングなどの方法で行うことができる。また、本発明における可溶性ポリアミド樹脂を含有する中間層は、導電性物質を含有することにより導電性の中間層として用いてもよい。なお、この導電性の中間層を設ける支持体は、支持体自体が導電性でなくてもよい。さらに、バリヤー性のコントロールなどのため中間層を多層化してもよい。

【0034】本発明で用いられる導電性基体の材質の例としては、アルミニウム、銅、ニッケル、銀などの金属またはこれらの合金；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズなどの導電性金属酸化物；カーボンファイバ、カーボンブラック、グラファイト粉末と樹脂を混合成型したものなどが挙げられる。

【0035】さらに、基体上の欠陥の被覆、基体の保護のため基体上に導電層を設けることも可能である。例えばアルミニウム、銅、ニッケル、銀などの金属粉体；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズなどの導電性金属酸化物；ポリピロール、ポリアニリン、高分子電解質などの高分子導電材；カーボンファイバ、カーボンブラック、グラファイト粉末；またはこれら導電性物質で表面を被覆した導電性粉体などの導電性物質をアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等の熱可塑性樹脂；ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化樹脂；光硬化樹脂などの、バインダ樹脂に分散したもの、さらに必要に応じた添加剤を加えたもの、を基体上に塗布したものが挙げられる。

【0036】感光層は単一構造でも、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層構造でも良い。

【0037】積層構造感光体の電荷発生層用材料としては例えば、スターンレッド、クロルダイアンブルーなどのアゾ顔料、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン顔料、アントランスロンなどのキノロン顔料、ベリレン顔料、インジゴ顔料などの電荷発生物質をアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルベンゼン樹脂などの熱可塑性樹脂；ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化樹脂などのバインダ樹脂に分散したものが挙げられ、適当な溶媒に分散し塗布したものが挙げられる。さらに必要に応じた添加剤を加えることも可能である。

【0038】電荷輸送層用材料としては例えば、ヒドrazon系化合物、スチベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアールメタン系化合物などの電荷輸送物質及びアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリメタアクリレート樹脂などの熱可塑

性樹脂；ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化樹脂などのバインダ樹脂をメタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類；ノルマルヘキサン、石油エーテル、トルエンなどの炭化水素類；モノクロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素など、その他適当な溶媒に分散したもの、さらに必要に応じた添加剤を加えたものを塗布したものが挙げられる。また、導電性ポリマーを挙げられる。

【0039】本発明で用いられる塗布方法としては、浸漬塗布法、スプレー塗布法、ロールコータ塗布法、グラビアコータ塗布法などが適応できる。

【0040】本発明でいう、超臨界流体精製したフッ素系樹脂粒子及び／またはフッ素系クシ型グラフト重合樹脂は、感光体の表面層（直接トナー及び、現像装置、クリーニング装置等に接触する層）に含有させると有効である。更に感光体が、単一層構造のものでは感光層に、電荷発生層上に電荷輸送層を設けた機能分離した積層感光体では電荷輸送層に、電荷輸送層上に電荷発生層を設けさらにその上に導電層を設けたタイプの積層感光体では導電層に、また感光層上に保護層を設けた感光体では保護層に超臨界流体精製したフッ素系樹脂粒子及び／またはフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を用いることが可能である。

【0041】本発明の電子写真感光体は複写機、レーザープリンタ、LEDプリンタ、液晶シャッタープリンタなどの電子写真装置一般に用いる感光ドラムに適用できる。図2に本発明の電子写真感光体を用いた転写式電子写真装置の概略構成例を示した。図において、4は像担持体としての本発明のドラム型感光体であり軸4aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体4はその回転過程で帯電手段5によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部6にて不図示の像露光手段により光像露光L（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。その静電潜像はついで現像手段7でトナー現像されそのトナー現像像が転写手段8により不図示の給紙部から感光体4と転写手段8との間に感光体4の回転と同期取り出されて給紙された転写材Pの面に順次転写されていく。像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段11へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。像転写後の感光体4の表面はクリーニング手段9にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段10により除電処理されて繰り返して像形成に使用され

る。

【0042】感光体4の均一帯電手段5としてはコロナ帯電装置が一般に広く使用されている。また転写装置8もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、感光体4とクリーニング手段9とを一体化してひとつの装置ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしても良い。このとき、上記の装置ユニットの方に帯電手段及び／または現像手段を伴って構成しても良い。光像露光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは原稿を読み取り信号化し、この信号に基づいてレーザビームを走査したり、LEDアレイを駆動したり、または液晶シャッターアレイを駆動することなどにより行われる。

【0043】本発明の電子写真装置をファクシミリのプリンターとして使用する場合には、光像露光Lは受信データをプリンタするための露光になる。図3はこの場合の1例をブロック図で示したものである。コントローラ21は画像読取部20とプリンター29を制御する。コントローラ21の全体はCPU27により制御されている。画像読取部20からの読取データは、送信回路23を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路22を通してプリンター29に送られる。画像メモリ26には所定の画像データが記憶され *

10%の酸化アンチモンを含有する酸化錫で被覆した導電性酸化チタン

フェノール樹脂

メチルセルソルブ

メタノール

をφ1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して導電層用塗布液を調整した。次いでアルミニウムシリンダ(φ30mm×360mm 肉厚3mm)上に上記塗料を浸漬塗布した後、乾燥装置により160℃

再沈精製したNメトキシメチル化ナイロン6

6, 12, 66, 610共重合ナイロン

を

メタノール

ブタノール

の混合液に溶解し、中間層用塗布液を調整した。前述の導電層塗布済アルミニウムシリンダ上にさらに上記塗料を浸漬塗布し、乾燥装置により95℃で7時間乾燥し ★

下記構造式ジスアゾ顔料

【0049】

* する。プリンタコントローラ29はプリンター29を制御している。24は電話である。回線25から受信された画像情報(回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報)は、受信回路22で復調された後、CPU27で復号処理が行われ、順次画像メモリ26に格納される。そして、少なくとも1ページの画像情報がメモリ26に格納されると、そのページの画像記録を行う。CPU27は、メモリ26より1ページの画像情報を読み出し、プリンタコントローラ28に復号化された1ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ28は、CPU27からの1ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンター29を制御する。尚、CPU27は、プリンター29による記録中に、次のページの受信を行っている。以上の様にして、画像の受信と記録が行われる。

【0044】超臨界流体精製装置の構成例を図4に示す。ポンプ12に超臨界流体精製に用いる物質(ガス)を満たし、弁(1)13を開いて高圧に圧縮された超臨界流体を抽出管14に満たす。抽出管にはあらかじめ被精製物、及び溶媒(エントレーナ)を入れておく。目的とする温度で所定の時間抽出工程を行った後、弁(1)15を開いて圧力を抜いてから被精製物を取り出す。

【0045】以下、具体的実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0046】

【実施例】

(実施例1) 導電層塗布工程として、

2000重量部

2500重量部

2000重量部

500重量部

※℃で25分間乾燥した。導電層の膜厚は20μmであった。

【0047】次に中間層塗布工程として、

1000重量部

250重量部

5000重量部

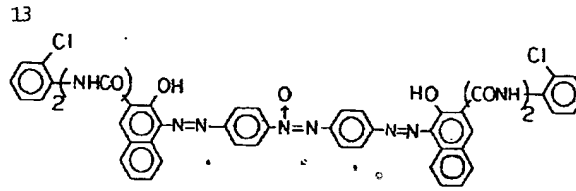
5000重量部

★た。中間層の膜厚は0.50μmであった。

【0048】次に電荷発生層の塗布工程として、

400重量部

【化7】



ポリビニルブチラール樹脂 200重量部

(ブチラール化率68%、平均分子量24000)

シクロヘキサノン 5000重量部

をφ1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で24*10*時間分散しさらに、

テトラヒドロフラン 5000重量部

を加え電荷発生層用塗布液を調整した。さらにこの液を遠心分離機(7000rpm、30分間)でビーズかす、ごみ等を取り除いた。次いで前述の中間層塗布済シリンドラ上に上記電荷発生層用塗料を浸漬塗布し、85℃で7分間乾燥した。電荷発生層の膜厚は0.15μmであった。

【0050】次にフッ素系クシ型グラフト重合樹脂の精製工程としてフッ素系クシ型グラフト重合樹脂(商品名GF-300、東亜合成(株)製)700重量部(固形分25%)を100ml/minの滴下速度で7000重量部のメタノール中に滴下した。生成した沈澱物を吸引ろ過によりメタノールと分離回収した後真空乾燥機により50℃で24時間乾燥した。

【0051】再沈精製されたこの沈澱物を次の条件で超臨界流体により精製した。

【0052】

沈澱物	20 g
抽出溶媒 二酸化炭素	50 g
圧力	500 atm
温度	90 ℃
抽出管容量	50 ml

※抽出時間

45 分

精製した沈澱物を回収した後真空乾燥機により50℃で8時間乾燥し超臨界流体精製フッ素系クシ型グラフト重合樹脂を得た。

【0053】次にフッ素系樹脂粉末粒子の精製工程として、4フッ化エチレン樹脂粉末(商品名:ルブロンL-2、ダイキン工業製)を次の条件で超臨界流体により精製した。

【0054】

4フッ化エチレン樹脂粉末	25 g
抽出溶媒 二酸化炭素	50 g
MEK	2.5 g
圧力	400 atm
温度	130 ℃
抽出管容量	50 ml
抽出時間	30 分

精製した4フッ化エチレン樹脂粉末を回収した後真空乾燥機により50℃で4時間乾燥し超臨界流体精製4フッ化エチレン樹脂粉末を得た。

【0055】次に4フッ化エチレン樹脂粉末分散液の作成工程として、

前記の工程により超臨界流体精製された4フッ化エチレン樹脂粉末

100重量部

ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学製) 100重量部

前記の工程により超臨界流体精製されたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂

8重量部

モノクロロベンゼン 500重量部

を十分に混合した後ガラスビーズを用いたサンドグライ ★エチレン樹脂粉末分散液を作成した。

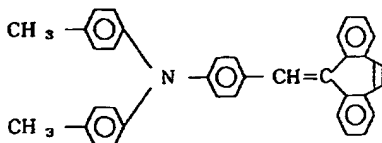
ンダー((株)アイメックス製)にて分散し、4フッ化★40 【0056】次に、

下記構造式のスチリル化合物

1200重量部

【0057】

【化8】



ポリカーボネート樹脂

800重量部

15

4フッ化エチレン樹脂粉末分散液

を

モノクロロベンゼン

ジクロロメタン

の混合液に溶解混合し、電荷輸送層用塗布液を調整した。この液を前記電荷発生層塗布済アルミニウムシリンダ上に浸漬塗布し、130℃で40分乾燥した。電荷輸送層の膜厚は25μmであった。

【0058】この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位（強露光後の表面電位）の変化を測定した結果は表1に示した。

【0059】更にこの電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取り付け35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0060】（実施例2）4フッ化エチレン樹脂粉末分散液の作成工程に用いる4フッ化エチレン樹脂粉末の精製を超臨界流体精製に変えて、4フッ化エチレン樹脂粉末に対して10倍重量のモノクロロベンゼンを加え10分間超音波をかけた後、樹脂粉末を静置沈降させ上ずみのモノクロロベンゼンのみを捨てる操作を3回繰り返し洗浄精製するのみとしたほかは実施例1とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位（強露光後の表面電位）の変化を測定した結果は表1に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取り付け35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0061】（実施例3）4フッ化エチレン樹脂粉末分散液の作成工程に用いるフッ素系クシ型グラフト重合樹

4フッ化エチレン樹脂粉末

（商品名：ルブロンL-2、ダイキン工業製、実施例2の方法で3回洗浄）

ポリカーボネート樹脂

実施例4の工程により精製されたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂

モノクロロベンゼン

を十分に混合した後ガラスビーズを用いたサンドグラインダー（（株）アイメックス製）にて分散し、4フッ化エチレン樹脂粉末分散液を作成した。

【0066】この4フッ化エチレン樹脂粉末分散液を用い実施例1とまったく同様に電荷輸送層用塗布液を調整

16

1500重量部

5000重量部

3000重量部

* 脂を超臨界流体精製工程を除く（再沈精製のみ）ものに変更した以外実施例1と同様の工程により電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位（強露光後の表面電位）の変化を測定した結果は表2に示した。

【0062】この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取り付け35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0063】（実施例4）フッ素系クシ型グラフト重合樹脂の精製工程として、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂（商品名 L F-40、綜研化学（株）製）300重量部を50ml/minの滴下速度で8000重量部のメタノール中に滴下した。生成した沈澱物を吸引ろ過によりメタノールと分離した後、沈澱物を真空乾燥機により60℃で24時間乾燥した。再沈精製されたこの沈澱物を次の条件で超臨界流体により精製した。

【0064】

沈澱物	10 g
抽出溶媒 二酸化炭素	50 g
メタノール	2.5 g
圧力	400 atm
温度	60 ℃
抽出管容量	50 ml
抽出時間	60 分

精製した沈澱物を回収した後真空乾燥機により50℃で8時間乾燥し超臨界流体精製フッ素系クシ型グラフト重合樹脂を得た。

【0065】次に4フッ化エチレン樹脂粉末分散液の作成工程として、

100重量部

100重量部

10重量部

600重量部

した。この液を実施例1と同様の電荷発生層塗布済アルミニウムシリンダ上に浸漬塗布し、130℃で40分乾燥した。電荷輸送層の膜厚は25μmであった。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強

17

露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し、残留電位の変化を測定した結果は表2に示した。

【0067】この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取り付け35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0068】(実施例5) フッ素系クシ型グラフト重合樹脂の精製工程として、フッ素系クシ型グラフトポリマー(商品名 GF-150、東亜合成(株)製)400重量部を50ml/minの滴下速度で6000重量部のメタノール中に滴下した。生成した沈澱物を吸引ろ過によりメタノールと分離した後、沈澱物を真空乾燥機により60℃で24時間乾燥した。再沈精製されたこの沈澱物を次の条件で超臨界流体により精製した。

【0069】

沈澱物	8 g
抽出溶媒 二酸化炭素	50 g
メタノール	2.5 g
圧力	340 atm
温度	100 °C

実施例5の工程により精製されたポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末

100重量部

ポリカーボネート樹脂

100重量部

実施例5の工程により精製されたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂

4重量部

600重量部

モノクロロベンゼン

を十分に混合した後ガラスビーズを用いたサンドグライNDER(株)アイメックス製)にて分散し、ポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末分散液を作成した。

【0072】このポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末分散液を用い実施例1とまったく同様に電荷輸送層用塗布液を調整した。この液を実施例1と同様の電荷発生層塗布済アルミニウムシリンダ上に浸漬塗布し、130℃で60分乾燥した。電荷輸送層の膜厚は25μmであった。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機(川口電機製)にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し、残留電位の変化を測定した結果は表1に示した。

【0073】この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取り付け35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高※

ポリフッ化ビニリデン樹脂粉末

100重量部

ポリカーボネート樹脂

100重量部

実施例1で精製されたフッ素系クシ型グラフトポリマー

8重量部

モノクロロベンゼン

600重量部

18

* 抽出管容量

50 ml

抽出時間

60 分

精製した沈澱物を回収した後真空乾燥機により50℃で8時間乾燥し超臨界流体精製フッ素系クシ型グラフト重合樹脂を得た。

【0070】次にポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末精製工程として、ポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末(商品名:ダイフロン、ダイキン工業製)を次の条件で超臨界流体により精製した。

【0071】

3フッ化塩化エチレン樹脂粉末	25 g
抽出溶媒 二酸化炭素	50 g
酢酸エチル	1.5 g
圧力	400 atm
温度	150 °C
抽出管容量	50 ml
抽出時間	60 分

精製したポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末を回収した後真空乾燥機により50℃で4時間乾燥し超臨界流体精製ポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末を得た。次にポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末作成工程として、

※品位の画像が得られた。

【0074】(実施例6)次にポリフッ化ビニリデン樹脂粉末精製工程として、ポリフッ化ビニリデン樹脂粉末(商品名:ダイキン工業製)を次の条件で超臨界流体により精製した。

【0075】

ポリフッ化ビニリデン樹脂粉末	15 g
抽出溶媒 二酸化炭素	50 g
酢酸エチル	2.5 g
圧力	600 atm
温度	150 °C
抽出管容量	50 ml
抽出時間	30 分

精製したポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末を回収した後真空乾燥機により50℃で4時間乾燥し超臨界流体精製ポリ3フッ化塩化エチレン樹脂粉末を得た。

【0076】ポリフッ化ビニリデン樹脂粉末分散液の作成工程として、

を十分に混合した後ガラスビーズを用いたサンドグラインダー（（株）アイメックス製）にて分散し、ポリフッ化ビニリデン樹脂粉末分散液を作成した。

【0077】このポリフッ化ビニリデン樹脂粉末分散液を用い実施例1とまったく同様に電荷輸送層用塗布液を調整した。この液を実施例1と同様の電荷発生層塗布済アルミニウムシリンダ上に浸漬塗布し、130℃で60分乾燥した。電荷輸送層の膜厚は20μmであった。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露

実施例1と同様のスチリル化合物
ポリカーボネート樹脂
を
モノクロロベンゼン
ジクロロメタン

の混合液に溶解し、電荷輸送層用塗布液を調整した。この液を実施例1と同様の電荷発生層塗布済アルミニウムシリンダ上にこの電荷輸送層用塗料を浸漬塗布し、130℃で40分乾燥した。電荷輸送層の膜厚は25μmで※

4フッ化エチレン樹脂粉末（商品名：ルブロンL-2、ダイキン工業製、
実施例2の方法で3回洗浄精製）

ポリカーボネート樹脂 1200重量部
実施例1で精製されたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂 500重量部
モノクロロベンゼン 500重量部

を十分に混合した後ガラスビーズを用いたサンドグラインダー（（株）アイメックス製）にて分散し、4フッ化エチレン樹脂粉末分散液を作成した。さらに、この4フッ化エチレン粉末分散液をこの電荷発生層を塗布した感光体ドラム上にスプレー塗布し、130℃で10分乾燥し保護層を設けた。保護層の膜厚は4μmであった。

【0081】この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果を表1に示した。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0082】（比較例1）実施例1のフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を超臨界流体による精製処理工程を行わず再沈精製のみとしたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を用い、4フッ化エチレン粉末の精製は実施例2の方法で3回洗浄精製したのみのほかは実施例1とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位の変化を測定した結果は表2に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続し

※光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位の変化を測定した結果は表1に示した。

【0078】この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0079】（実施例7）

1200重量部
1000重量部
5000重量部
3000重量部

※あった。

【0080】次に4フッ化エチレン樹脂粉末分散液の作成工程として、

て複写を行った。結果は初期においては良好な画像が得られたが10000枚目においてはかぶりが生じ良好な画像は得られなかった。残留電位の変化を測定した結果、初期に比べ高くなっていた。

【0083】（比較例2）実施例4のフッ素系クシ型グラフト重合樹脂の精製工程において超臨界流体精製処理を行わず再沈精製のみとしたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を用いたほかは実施例4とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位の変化を測定した結果は表2に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においては良好な画像が得られたが10000枚目においてはかぶりが生じ良好な画像は得られなかった。残留電位の変化を測定した結果、初期に比べ高くなっていた。

【0084】（比較例3）実施例5のフッ素系クシ型グラフト重合樹脂の精製工程において超臨界精製処理工程を行わず2回の再沈精製のみとしたフッ素系クシ型グラフトポリマーを用い、ポリ3フッ化塩化エチレン粉末の精製は実施例2と同様の方法で3回洗浄精製したのみの

ほかは実施例5とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位の変化を測定した結果は表1に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においては良好な画像が得られたが10000枚目においてはかぶりが生じ良好な画像は得られなかった。残留電位の変化を測定した結果、初期に比べ高くなっていた。

【0085】（比較例4）実施例6のフッ素系クシ型グラフト重合樹脂の精製工程において超臨界精製処理工程を行わず2回の再沈精製のみとしたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を用い、ポリフッ化ビニリデン粉末の精製は10倍量モノクロロベンゼンで3回洗浄したのみのほかは実施例6とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位の変化を測定した結果は表1に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においては良好な画像が得られたが10000枚目においてはかぶりが生じ良好な画像は得られなかった。残留電位の変化を測定した結果、初期に比べ高くなっていた。

上記超臨界流体精製Nメトキシメチル化ナイロン6 1000重量部
メタノール 5000重量部
ブタノール 5000重量部

の混合液に溶解し、中間層用塗布液を調整した。実施例1の導電層塗布済アルミニウムシリンダ上にさらに上記塗料を浸漬塗布し、乾燥装置により95℃で7分間乾燥した。中間層の膜厚は0.50μmであった。上記中間層塗布済シリンダ上に実施例1と同様の方法により電荷発生層、電荷輸送層を浸漬塗布した。電荷輸送層の膜厚は25μmであった。この電子写真感光体を15℃、20%の低温低湿下及び35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位の変化を測定した結果は表1及び表※

6, 12, 66, 610共重合ナイロン 10 g
抽出溶媒 二酸化炭素 50 g
MEK 2 g
圧力 550 atm
温度 100℃

*【0086】（比較例5）実施例7のフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を超臨界流体による精製処理工程を行わず再沈精製のみとしたフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を用い、4フッ化エチレン粉末の精製は実施例2の方法で3回洗浄したのみのほかは実施例7とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返し残留電位の変化を測定した結果は表2に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においては良好な画像が得られたが10000枚目においてはかぶりが生じ良好な画像は得られなかった。残留電位の変化を測定した結果、初期に比べ高くなっていた。

【0087】（実施例8）中間層用樹脂の精製工程の実施例としてNメトキシメチル化ナイロン6を次の条件で超臨界流体により精製した。

【0088】

Nメトキシメチル化ナイロン6 8 g
抽出溶媒 二酸化炭素 50 g
圧力 550 atm
温度 100℃
抽出管容量 50 ml
抽出時間 20分

精製した沈澱物を回収した後真空乾燥機により50℃で8時間乾燥し超臨界流体精製Nメトキシメチル化ナイロン6樹脂を得た。

*【0089】次に中間層塗料の作成工程として、

※2に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ15℃、20%の低温低湿下、及び35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0090】（実施例9）中間層用樹脂の精製工程の実施例として6, 12, 66, 610共重合ナイロンを次の条件で超臨界流体により精製した。

【0091】

23

抽出管容量

50 ml

抽出時間

20 分

精製した沈澱物を回収した後真空乾燥機により50℃で * 重合ナイロンを得た。

8時間乾燥し超臨界流体精製6, 12, 66, 610共* 【0092】次に中間層塗料の作成工程として、

上記超臨界流体精製6, 12, 66, 610共重合ナイロン

1000重量部

を

メタノール

5000重量部

ブタノール

5000重量部

の混合液に溶解し、中間層用塗布液を調整した。実施例 1の導電層塗布済アルミニウムシリンダ上にさらに上記塗料を浸漬塗布し、乾燥装置により95℃で7分間乾燥した。中間層の膜厚は0.50μmであった。上記中間層塗布済シリンダ上に実施例1と同様の方法により電荷発生層、電荷輸送層を浸漬塗布した。電荷輸送層の膜厚は25μmであった。この電子写真感光体を15℃、20%の低温低湿下及び35℃、80%の高温高湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返して残留電位の変化を測定した結果は表1及び表2に示した。

【0093】この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ15℃、20%の低温低湿下、及び35℃、80%の高温高湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0094】（比較例6）中間層の樹脂としてN-メトキシメチル化ナイロン6 100重量部をメタノール3000重量部に溶解し、5000重量部のMEKに滴下して再沈精製N-メトキシメチル化ナイロン6樹脂を作成し、超臨界流体精製N-メトキシメチル化ナイロン6に変えて用いた場合は実施例8とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を15℃、20%の低温低湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返して残留電位の変化を測

定した結果は表2に示した。この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ15℃、20%の低温低湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においては良好な画像が得られたが10000枚目においてはかぶりが生じ良好な画像は得られなかった。残留電位の変化を測定した結果、初期に比べ高くなっていた。

【0095】（比較例7）中間層の樹脂として6, 12, 66, 610共重合ナイロン6 100重量部をメタノール500重量部、MEK1000重量部の混合溶媒に24時間浸漬して洗浄抽出精製したものをを用いた場合は実施例9とまったく同様にして電子写真感光体を作成した。この電子写真感光体を15℃、20%の低温低湿下において電子写真感光体試験機（川口電機製）にて帯電、露光、強露光のプロセスを0.5秒サイクルで10000回繰り返して残留電位の変化を測定した結果は表2に示した。

【0096】この電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを0.5秒サイクルで繰り返す複写機に取りつけ15℃、20%の低温低湿下において10000枚連続して複写を行った。結果は初期においては良好な画像が得られたが10000枚目においてはかぶりが生じ良好な画像は得られなかった。残留電位の変化を測定した結果、初期に比べ高くなっていた。

【0097】

【表1】

25
表 1

サンプル	感光体試験機10000 回 耐久残留電位変化 (V)		複写機10000回耐久評価結果 露光部電位変化 (V)		耐久後の 画像評価
	初期電位	耐久後電位	初期電位	耐久後電位	
実施例1	10	30	45	100	良好
実施例2	20	40	55	130	良好
実施例3	20	45	55	140	良好
実施例4	20	35	50	145	良好
実施例5	20	35	50	145	良好
実施例6	20	40	45	140	良好
実施例7	40	50	100	140	良好
実施例8	10	25	40	95	良好
実施例9	15	30	40	105	良好
比較例1	15	50	45	180	全体にか ぶりが生 じている
比較例2	25	70	50	200	全体にか ぶりが生 じている
比較例3	20	65	55	190	全体にか ぶりが生 じている
比較例4	25	70	60	195	全体にか ぶりが生 じている
比較例5	45	80	80	185	全体にか ぶりが生 じている

[0098]

* * [表2]

表 2

サンプル	感光体試験機10000 回 耐久残留電位変化 (V)		複写機10000回耐久評価結果 露光部電位変化 (V)		耐久後の 画像評価
	初期電位	耐久後電位	初期電位	耐久後電位	
実施例8	20	35	40	130	良好
実施例9	15	40	50	145	良好
比較例6	25	70	65	190	全体にか ぶりが生 じている
比較例7	25	70	55	210	全体にか ぶりが生 じている

【0099】実施例2、3と比較例1：実施例4と比較例2、実施例5と比較例3、実施例6と比較例4、実施例7と比較例5を比較すると、表面層に超臨界流体精製したフッ素系樹脂粒子、または超臨界流体精製したフッ素系クシ型グラフト重合樹脂を含有させることを特徴とする電子写真感光体は繰り返しの帯電、露光による残留電位の上昇が少なく、帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセス繰り返しに対しても電位が安定しているばかりでなく、初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。一方、単なる再沈精製のものは繰り返しの使用に対して残留電位の上昇が見られる画像かぶりが発生した。

【0100】実施例2、3と実施例1を比較すると、フッ素系樹脂粒子、及びフッ素系クシ型グラフト重合樹脂の両方を超臨界流体精製することにより更に、良好な特性が得られた。

【0101】実施例8と比較例6、実施例9と比較例7を比較すると、中間層に超臨界流体精製した樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体は低温低湿環境においても繰り返しの帯電、露光による残留電位の上昇が少なく、帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセス繰り返しに対しても電位が安定しているばかりでなく、初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。一方、単なる再沈精

製、洗浄精製のものは繰り返しの使用に対して残留電位の上昇が見られ、画像かぶりが発生した。

【0102】中間層及び表面層の両方に超臨界流体精製した樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体は低温低湿から高温高湿までの全環境においても、繰り返しの帯電、露光による残留電位の上昇が少なく、帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセス繰り返しの対しても電位が安定しているばかりでなく、初期においても10000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。

【0103】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は摩擦による表面の摩耗や傷に対して耐久性を有し、また高温高湿及び低温低湿環境においても安定して高品位の画像が形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は中間層を有する電子写真感光体の層構成である。

【図2】本発明の電子写真感光体を用いた電子写真画像形成装置の概略構成図である。

*【図3】電子写真画像形成装置をプリンターとして使用したファクシミリブロック図である。

【図4】図4は超臨界流体精製装置の構成例の概略構成図である。

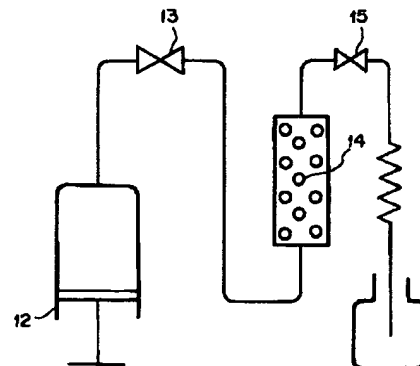
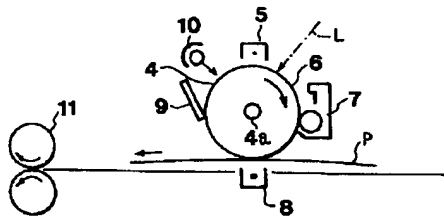
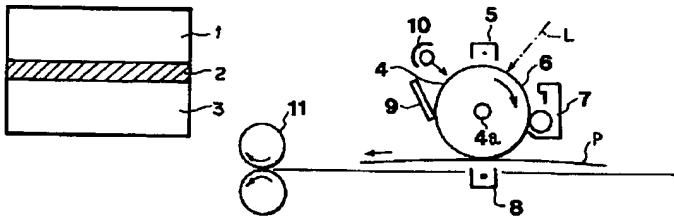
【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 感光体 |
| 2 | 中間層 |
| 3 | 支持体 |
| 4 | ドラム型感光体 |
| 5 | 帯電手段 |
| 6 | 露光部 |
| 7 | 現像手段 |
| 8 | 転写手段 |
| 9 | クリーニング手段 |
| 10 | 前露光手段 |
| 11 | 像定着手段 |
| 12 | ポンプ |
| 13 | 弁(1) |
| 14 | 抽出管 |
| 15 | 弁(2) |

【図1】

【図2】

【図4】



【図3】

